

**FIREPROOFING MATERIAL USED FOR COATING AND A METHOD OF ITS PRODUCING**

Patent Number: RU2103314

Publication date: 1998-01-27

Inventor(s): GODUNOV I A; KUZNETSOV N G; PRESNOV G V; SAKOV B A; ALEKSEEV A A; AVDEEV V V; GORJUNOV I T; JAKOVLEV N N; NIKOL SKAJA I V; REVJAKIN B I

Applicant(s):: AKTSIONERNOE OBSHCHESTVO ZAKRY

Requested

Patent: ☐ RU2103314

Application

Number: RU19950114853 19950905

Priority Number

(s): RU19950114853 19950905

IPC

Classification: C09K21/14

EC

Classification:

Equivalents:

---

**Abstract**

---

FIELD: fireproofing material technology. SUBSTANCE: fireproofing material has, mas. p. p.: triple ethylene-propylene-diene rubber or butadiene-nitrile rubber 100 and oxidized graphite (expansion degree is 50-400) 25-150. Method of its producing involves rolling and mixing with oxidized graphite. If necessary, vulcanizing agent is added at the stage of mixing and vulcanization is carried out after mixing under pressure 4-30 kg/cm<sup>2</sup>, at 140-150 C for 15-30 min. Material property: density is 1130-1240 kg/m<sup>3</sup>, hardness is 27-70; expansion degree at 300 C is 4.5-7.0-fold; fireproofing limit is 45-60. EFFECT: improved method of producing, improved quality and property. 3 cl

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2





(19) RU (11) 2103314 (13) C1

(51) 6 C 09 K 21/14

Комитет Российской Федерации  
по патентам и товарным знакам

**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ**  
**к патенту Российской Федерации**

1

(21) 95114853/04 (22) 05.09.95  
(46) 27.01.98 Бюл. № 3  
(72) Годунов И.А., Авдеев В.В., Кузнецов  
Н.Г., Ревакин Б.И., Яковлев Н.Н., Николь-  
ская И.В., Горюнов И.Т., Преснов Г.В.,  
Саков Б.А., Алексеев А.А.  
(71) (73) Акционерное общество закрытого  
типа "Гравионикс"  
(56) 1. АТ, патент, 330320, кл. 22 D 1/05,  
1976. 2. ЕР, заявка, 0245779, кл. С 08 К  
3/04, 1987. 3. US, патент, 5247005, кл.  
524-496, 1993.  
(54) ОГНЕЗАЩИТНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ  
ПОКРЫТИЙ И СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕ-  
НИЯ  
(57) Использование: в технологии получе-  
ния огнезащитных материалов. Сущность  
изобретения: огнезащитный материал для

2

покрытий содержит, в мас.ч: тройной эти-  
лен-пропилен-диеновый каучук или бутади-  
ен-нитрильный каучук 100 и окисленный  
графит со степенью расширения 50-400 25-  
150. Для его получения каучук подвергают  
вальцеванию, а затем смешивают в про-  
цессе вальцевания с окисленным графитом.  
В случае необходимости на стадии смеше-  
ния добавляют вулканизующий агент и по-  
сле смешения дополнительно проводят  
вулканизацию при давлении 4-30 кг/см<sup>2</sup> и  
температуре 140-150°C в течение 15-30  
мин. Свойства материала: плотность 1130-  
1240 кг/м<sup>3</sup>, твердость по Шору. 27-70; сте-  
пень расширения при 300°C 4,5-7,0 раз;  
предел огнестойкости согласно СТ СЭВ  
1000-78 и СТ СЭВ 3974-83 45-60. 2 с. и  
1 з.п. ф-лы.

RU

2103314

C1

RU

2103314

C1

Изобретение относится к технологии получения огнезащитных материалов, обладающих высокими теплоизолирующими свойствами при воздействии высоких температур, и может быть использовано для защиты от огня различных объектов гражданского или военного назначения.

Известен огнезащитный материал для покрытий, в состав которого входит окисленный графит со степенью расширения 10-40 и органическое связующее, представляющее собой галогенсодержащий эластомер в композиции с фенольной смолой. На 100 мас.ч. связующего материал содержит 10-50 мас.ч. окисленного графита. Огнезащитное покрытие наносят в виде суспензии в органическом растворителе на защищаемую поверхность, после высыхания толщина покрытия составляет 2 мм. При воздействии высоких температур покрытие расширяется в несколько раз [1].

Недостатком известного огнезащитного материала является наличие в его составе фенольной смолы, которая в условиях пожара выделяет канцерогенные продукты. Необходимость введения фенольной смолы в состав материала вызвано тем, что галогенсодержащие эластомеры не коксуются и поэтому не могут удерживать частицы вспенивающегося агента при пожаре.

Известен также огнезащитный материал, содержащий не менее 35 мас.ч., предпочтительно 40-55 мас.ч. окисленного графита на 100 мас.ч. связующего латекса природного или синтетического каучука. Кроме того, в состав материала могут входить и другие огнезащитные добавки и наполнители (соединения алюминия, бора, фосфор, меламин). Такой огнезащитный материал получают смешением латекса каучука с окисленным графитом с последующим формованием [2].

Недостатками этого огнезащитного материала являются сложность технологического процесса его получения: многостадийность, связанная с необходимостью тщательного перемешивания исходных компонентов и удаления воды, содержащейся в латексе, невозможность достижения однородности состава и введения большого количества огнезащитного компонента, а также невысокая механическая прочность готового материала.

Известен, кроме того, огнезащитный материал на основе окисленного графита (ОГ) и натурального или синтетического каучука. Способ получения этого материала заключается в том, что окисленный графит

смешивают с каучуком и формуют (прессуют в форме) при температуре ниже 180°C [3].

Количество добавок варьируется. Однако такой материал не обладает достаточной механической прочностью, что не позволяет его использовать в качестве огнезащитного листового покрытия. Недостатком способа получения этого материала является многостадийность, малая производительность, применение нестандартного оборудования и большие затраты, связанные с изготовлением материала в виде тонких листов.

Задачей изобретения является получение огнезащитного материала для покрытий, обладающего повышенной прочностью, в том числе в форме тонких листов, экономичного и технологичного в производстве и многопланового при использовании.

Задача решается огнезащитным материалом для покрытий, содержащим окисленный графит и каучук, причем по изобретению материал содержит окисленный графит со степенью расширения 50-400, а в качестве каучука - тройной этилен-пропилен-диеновый каучук или бутидиен - нитрильный каучук при следующем соотношении компонентов, в мас.ч.:

Тройной этилен-пропилен-диеновый каучук или бутидиен-нитрильный каучук	100
Окисленный графит со степенью расширения 50-400	25-150

Эта задача решается также способом получения огнезащитного материала для покрытий смешением окисленного графита с каучуком и формованием при температуре не выше 150°C, причем по изобретению в качестве каучука используют тройной этилен-пропилен-диеновый каучук или бутидиен-нитрильный каучук, предварительно подвергают его вальцеванию, а затем смешивают в процессе вальцевания с окисленным графитом со степенью расширения 50-400, взятым в количестве 25-150 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука.

При этом в случае необходимости на стадии смешения добавляют вулканизующий агент и после смешения дополнительно проводят вулканизацию при давлении 4-30 кг/см<sup>2</sup> и температуре 140-150°C в течение 15-30 мин. Для получения материала по изобретению используют тройной этилен-пропилен-диеновый каучук марки СКЭПТ-5 (ТУ 38103259-79) и бутидиен-нитрильный каучук марки БНК-40АСМ (ГОСТ 7738-79).

Указанные каучуки произв. дятся в промышленных масштабах, легко доступны и сравнительно дешевы, они обладают способ-

ностью к вулканизации, что позволяет варьировать в широких пределах физико-механические свойства материала (например, изменять твердость по Шору от 20 до 70). В условиях высоких температур выбранные каучуки коксуются с образованием углеродного скелета, способного удерживать частицы вспененного огнезащитного компонента. Они не выделяют в условиях пожара токсичных удушливых газов и паров. Тройной этиленпропилен-диеновый каучук представляет возможность введения максимального количества вспенивающегося агента при сохранении удовлетворительной эластичности и прочности. Бутадиен-нитрильный каучук обладает повышенной способностью сохранять целостность покрытия в условиях пожара.

Содержание окисленного графита более 150 мас.ч. в огнезащитном материале приводит к тому, что в условиях пожара связующее теряет каркасность и материал сильно осыпается. В конечном итоге значительно ухудшается огнезащитная способность покрытия. Содержание ОГ менее 25 мас.ч. также нежелательно, так как материал слабо вспенивается и изолирующая прокладка неэффективно работает, то есть и в этом случае падает огнезащитная способность материала.

Окисленный графит, используемый в способе по изобретению, имеет степень расширения 50-400 раз. Увеличение или уменьшение степени расширения окисленного графита нежелательно по тем же причинам, что и изменение содержания его массовой доли в составе материала. Окисленный графит может быть получен различными способами: электрохимическим окислением в растворе серной или азотной кислоты, окислением графита в растворе концентрированной серной кислоты в присутствии азотной кислоты, бихромата калия, серного ангидрида, хлора и т.п., обработкой графита в дымящей азотной кислоте или другими известными способами. После окислительной обработки проводят промывку продукта водой для удаления избытка окислительных реагентов и сушку ОГ в мягких условиях. Кроме того, режимом окислительной обработки можно регулировать степень окисления графитовой матрицы и получать окисленный графит с содержанием соинтерфазной воды и различных функциональных группировок до 40-50 мас.%. При воздействии пламени на такой "переокисленный" графит происходит его вспенивание, сопровождаемое в течение длительного времени выделением большого количества газо-

паровой фазы (вода, двуокись углерода), не поддерживающей горения.

Следовательно, благодаря использованию того или иного вида окисленного графита можно менять в широких пределах свойства огнезащитного материала, такие как: начальная температура вспенивания, количество и состав выделяемых газов и паров, механическая прочность покрытия, его огнезащитная способность в зависимости от конкретной области использования материала.

Способ получения огнезащитного материала включает смешение и формование дисперсного окисленного графита с каучуком при температуре не более 150°C до плотности не менее 50 кг/см<sup>3</sup> путем вальцевания непердеального каучука, выбранного из группы: тройной этиленпропилендиеновый или бутадиен-нитрильный на охлаждаемых вальцах и добавлением в слой провальцованного каучука ОГ в количестве 25-150 мас.ч. на 100 мас.ч. непердеального каучука.

Кроме того, в случае необходимости, предварительно в невулканизированный каучук добавляют вулканизующий агент и проводят вулканизацию при давлении от 4 до 30 кг/см<sup>2</sup> и температуре 140-150°C в течение 15-30 мин. Снижение температуры и давления ниже указанных значений нецелесообразно, так как приводит к ухудшению физико-механических свойств материала. Увеличение температуры выше 150°C вызывает незначительное подвспенивание ОГ и частичное окисление каучука, что также ухудшает свойства материала. Увеличение давления выше 30 кг/см<sup>3</sup> приводит к ухудшению огнезащитных свойств материала. При уменьшении времени вулканизации до менее 15 мин процесс вулканизации не успевает завершиться и ухудшаются физико-механические свойства материала, а при увеличении его до более 30 мин снижается производительность процесса и увеличивается его энергоемкость.

Способ характеризуется простотой технологии, высокой эффективностью и производительностью, небольшими затратами, так как основан на использовании промышленного оборудования и серийно выпускаемых полимеров.

Полученный материал обладает высокими огнезащитными характеристиками и может быть сформован в виде листов, брусков, блоков и более сложных форм в зависимости от назначения. Получение формованных заготовок любой конфигурации осуществляют путем шприцевания невулканизированного материала через фильеру заданного сечения (этот прием широко применяется в резин вой

промышленности). Возможно введение в процессе изготовления материала различных добавок, например волокнистых материалов (базальтового волокна, углеродного волокна, стекловолокна) для придания высокой прочности изделию. Возможно упрочнение изделия путем накатки листового материала на тканевую основу (ткань может быть гладкая или сложенная складками, выполнена из стекла, углеродных волокон, базальта, металла и др.).

В работе использовали природные графиты различной дисперсности (марок ГСМ, ГТ, ГАК), а также киш-графит. Идентификация полученных продуктов проводилась методом РФА и химического анализа. Степень расширения ОГ оценивалась как объем (в мл) 1 г вспененного в муфеле при 900°C ОГ. Физико-механические характеристики материала оценивали по стандартным методикам. Испытания на огнестойкость проводили в соответствии с требованиями СТ СЭВ 1000-78 "Метод испытания строительных конструкций на огнестойкость" и СТ СЭВ 3974-63 "Двери и ворота. Метод испытания на огнестойкость". Предлагаемый материал имеет предел огнестойкости 45-60.

Пример 1. 100 г синтетического стандартного тройного этилен-пропилен-диенового каучука марки СКЭПТ помещают на вальцы и подвергают вальцеванию в течение 2-3 мин при комнатной температуре. Навеска каучука после прокатки из куска превращается в пластичное полотно толщиной 3 мм. Затем постепенно небольшими порциями (по 10-20 г) добавляют 150 г окисленного графита со степенью расширения 50, присыпая порошок окисленного графита между движущимися вальцами на полотно каучука. Смешение компонентов осуществляют методом вальцевания до полного введения графита и получения однородного продукта в течение 30 мин. Температуру смешения

поддерживают в пределах 50+5°C путем внутреннего охлаждения валков водой (так как при вальцевании за счет большого внутреннего трения существенно повышается температура материала).

Получают материал в виде листа толщиной 3 мм, содержащий 150 мас.ч. ОГ и 100 мас.ч. каучука, плотностью 1170 кг/м<sup>3</sup>, твердостью по шору 30. Степень расширения покрытия при 300°C ≈ 7 раз. Предел огнестойкости 45.

Пример 2. 100 г бутадиен-нитрильного каучука марки БНК-40АСМ помещают на вальцы и провальцовывают в течение 2-3 мин. Затем добавляют вулканизующий агент (оксид цинка 3 г, стеариновую кислоту 1 г, белую сажу (SiO<sub>2</sub>) 15 г, дибутилфталат 5 г, сульфенамид 1,6 г, серу 1,5 г) и 100 г окисленного графита со степенью расширения 200 и вальцуют материал в течение 30 мин до полного смешения компонентов. После смешения проводят вулканизацию материала при температуре 150°C и давлении 30 кг/см<sup>2</sup> в течение 15 мин.

Получают материал, содержащий 100 мас.ч. ОГ и 100 мас.ч. каучука, в виде листа толщиной 1 мм, плотностью 1240 кг/м<sup>3</sup>, твердостью по Шору 70, степенью расширения покрытия при 300°C 4,5 раза. Предел огнестойкости 60.

Пример 3. 100 г тройного этилен-пропилен-диенового каучука марки СКЭПТ-5 провальцовывают в течение 3 мин, добавляют 25 г окисленного графита со степенью расширения 400 и вальцуют материал в течение 30 мин. В результате получают материал, содержащий 25 мас.ч. ОГ на 100 мас.ч. каучука, с плотностью 1130 кг/м<sup>3</sup>, толщиной 0,5 мм, твердостью по Шору 27 и степенью расширения 4,5 раза. Предел огнестойкости материала 50.

## ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Огнезащитный материал для покрытий, содержащий окисленный графит и каучук, отличающийся тем, что он содержит окисленный графит со степенью расширения 50 - 400, а в качестве каучука - тройной этилен-пропилен-диеновый каучук или бутадиен-нитрильный каучук при следующем соотношении компонентов, мас.ч.:

Тройной этилен-пропилен-диеновый каучук или бутадиен-нитрильный каучук	100
Окисленный графит со степенью расширения 50 - 400	25 - 150

2. Способ получения огнезащитного материала для покрытий смешением окисленного графита с каучуком и формованием при температуре не выше 150°C, отличающийся тем, что в качестве каучука используют тройной этилен-пропилен-диеновый каучук или бутадиен-нитрильный каучук, предварительно подвергают его вальцеванию, а затем смешивают в процессе вальцевания с окисленным графитом со степенью расширения 50 - 400, взятым в количестве 25 - 150 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука.

3. Способ по п.2, отличающийся тем, что на стадии смешения добавляют вулканизующий агент и после смешения дополнительно проводят вулканизацию при давлении

4 - 30 кг/см<sup>2</sup> и температуре 140 - 150°C в течение 15 - 30 мин.

---

Заказ *Зн* Подписное

ВНИИПИ, Рег. ЛР № 040720  
113834, ГСП, Москва, Раушская наб., 4/5

121873, Москва, Бережковская наб., 24 стр. 2.  
Производственное предприятие «Патент»

